

D 64 (x!)



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 03 842 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:  
**A 62 D 3/00**  
C 02 F 1/28  
C 12 S 9/00  
C 09 K 3/32  
E 02 B 15/04  
// B01J 20/20, 20/34,  
C12N 11/14

②1 Aktenzeichen: P 43 03 842.5  
②2 Anmeldetag: 10. 2. 93  
④3 Offenlegungstag: 17. 2. 94

DE 43 03 842 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1

16.08.92 DE 42 26 823.0

⑦1 Anmelder:

Biopract GmbH, 13125 Berlin, DE

⑦2 Erfinder:

Ringpfeil, Manfred, Prof. Dr., O-1144 Berlin, DE;  
Szigetvari, Miklos, Dipl.-Ing., O-1100 Berlin, DE;  
Meißner, Beate, O-1071 Berlin, DE; Heidemann,  
Siegmar, Dr.-Ing., O-7025 Leipzig, DE; Jakob,  
Wolfgang, Dipl.-Ing., O-4200 Merseburg, DE;  
Newiak, Frithjof, Dipl.-Chem., O-7500 Cottbus, DE;  
Socher, Karl, Dr.rer.nat., O-7700 Hoyerswerda, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Entfernung und Beseitigung nicht gebundener organischer Stoffe

⑤7 Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren zur Beseitigung von Umweltverunreinigungen durch Adsorption zu entwickeln, das billige, in ausreichender Menge zur Verfügung stehende und die Umwelt nicht belastende Materialien einsetzt. Überraschenderweise wurde gefunden, daß gemahlene Kohle und Kohleprodukte als Adsorptionsmittel einsetzbar sind. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Braunkohlenbrennstaub.

DE 43 03 842 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 93 308 067/378

Die Erfindung betrifft die Entfernung von nicht gebundenen Organischen Stoffen, die sich auf natürlichen und künstlichen festen Oberflächen sowie auf Wasseroberflächen angesammelt bzw. ausgebreitet haben oder sich in Wässern befinden. Anwendungsgebiete der Erfindung sind der Umweltschutz sowie Land- und Forstwirtschaft.

Die Beseitigung von Umweltverunreinigungen durch organische Stoffe, besonders durch Teeröl, Mineralöl und ihre Derivate erfolgt fast immer durch Ausstreuen saugfähiger Materialien. Nach der Adsorption wird das ölhaltige Material abgeräumt und meistens durch Verbrennung, seltener durch chemische Verfahren unschädlich gemacht. Dabei werden anorganische Adsorbentien, wie Sand, Ton, Kieselgur, häufiger jedoch organische, z. B. Sägemehl, Zellulose, Torf, verwendet.

Auf Wasseroberflächen läßt man nicht absaugbare organische Verunreinigungen durch Mikroorganismen biologisch abbauen. Dabei werden drei Verfahren angewandt: Aktivierung der Mikroorganismenvermehrung durch Zugabe von Nährstoffen, künstliche Vermehrung der aus der Umgebung der Verunreinigung isolierten geeigneten Mikroorganismen und Einsatz von gentechnisch zielgerichtet gezüchteten Mikroorganismen (Bioremediation for Marine Oil Spills, Congress of the United States, Office of Technology Assessment Washington, DC: U.S. Government Printing Office, May 1991). Eine weitere Möglichkeit zur Beseitigung ölgier Schichten auf Wasseroberflächen ist der Einsatz von Emulgatoren und Adsorbentien. Gute Ergebnisse erzielt man bei der Verwendung von Torf.

Halogenisierte aromatische Kohlenwasserstoffe in Gewässern können an chitinartigen Stoffen (Aminopolysaccharide) adsorbiert werden (US-Patent Nr. 4,882,066 Nov. 21, 1989).

Die eingesetzten Adsorbentien haben je nach ihrem Einsatzgebiet verschiedene Nachteile. Teilweise stehen sie nicht in ausreichender Menge zur Verfügung (Sägemehl, Zellulose, Chitin), teilweise stehen einer breiten Anwendung ökologische Gründe entgegen (z. B. Torf) und in anderen Fällen tritt eine sekundäre Umweltbelastung ein (z. B. Chemikalien). Manche Adsorbentien sind darüber hinaus nur spezifisch für eine bestimmte Umweltbelastung einsetzbar.

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren zur Beseitigung von Umweltverunreinigungen durch Adsorption zu entwickeln, das billige, in ausreichender Menge zur Verfügung stehende und die Umwelt ihrerseits nicht belastende Materialien einsetzt. Es soll universell anwendbar sein und gleichermaßen Verunreinigungen von festen Stoffen wie Wässern beseitigen können.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß gemahlene Kohle und Kohleprodukte als Adsorptionsmittel zur Beseitigung von Umweltverunreinigungen einsetzbar sind. Die Erfindung wird gemäß Anspruch 1 realisiert, die Unteransprüche sind Vorzugsvarianten. Die Adsorptionsmittel können gemäß der Erfindung aus gemahlenem Generatorkoks, Aktivkoks, Einwegkoks, BHT-Koks, Brikettgrus oder Trockenkohle oder bevorzugt aus Braunkohlenbrennstaub bestehen. Der Braunkohlenbrennstaub fällt als Abfallprodukt in Kraftwerken an und steht deshalb in größeren Mengen zur Verfügung. Die Adsorptionsmittel werden den umflügbaren Böden, den Bodenaufschüttungen oder den Wässern, die abzubauende Organische Stoffe enthalten, zugesetzt. Im Falle von verunreinigten Böden wird an-

schließend gewässert.

Zur weiteren Umsetzung der aufgenommenen organischen Stoffe werden dem Adsorptionsmittel, gegebenenfalls von vornherein, Mikroorganismenkulturen (z. B. aus Böden und Wässern selektierte und künstlich vermehrte Bakterienmischkulturen) zugesetzt, die zum aeroben Abbau der adsorbierten organischen Stoffe geeignet sind. Besonders vorteilhaft ist es, wenn man dem Adsorptionsmittel darüber hinaus Nährstoffe zusetzt, z. B. Phosphate, Nitrate und wachstumsfördernde organische Stoffe, wie Hefeextrakt, die für die Vermehrung der Mikroorganismenkultur notwendig sind. Dadurch wird erreicht, daß der biokatalytische Abbau gleich nach der Adsorption des Schadstoffes startet. Das ist besonders dann vorteilhaft, wenn das Einsammeln der schadstoffhaltigen Adsorbentien problematisch ist, z. B. innerhalb von Gewässern oder in lockeren Böden. Nach Aufnahme der organischen Verunreinigungen wird das Adsorptionsmittel abgetrennt und einer Fermentation unterzogen. Diese Fermentation wird bevorzugt unter Belüftung vorgenommen. Eine Möglichkeit gemäß der Erfindung besteht darin, das abgetrennte Adsorptionsmittel in eine wäßrige Nährlösung zu bringen und dort solange zu belüften, bis die organischen Stoffe abgebaut sind. Danach wird das Adsorptionsmittel mit oder ohne anhaftende Mikroorganismen ggf. einer neuerlichen Verwendung zugeführt.

Bei der Reinigung von Wasseroberflächen besteht eine bevorzugte Variante der Erfindung darin, das Adsorptionsmittel mit den anhaftenden Mikroorganismen auf Wasseroberflächen aufzubringen und dann sich selbst zu überlassen. Für die Adsorption ölgier Schichten von einer Wasseroberfläche sind Trockenkohle und Braunkohlenbrennstaub besonders gut geeignet. Nach Beendigung der Fermentation sinkt das Adsorptionsmittel nach unten und lagert sich auf dem Boden der Gewässer ab.

Bei der Reinigung von umflügbaren Böden werden Adsorptionsmittel oder Adsorptionsmittel/Trägergemisch in die Böden eingearbeitet und bewässert. In gleicher Weise erfolgt die Einarbeitung und Bewässerung in Bodenaufschüttungen.

Auch für die Reinhaltung von Regen- oder anderen Wasserabführungen läßt sich das erfindungsgemäße Mittel vorteilhaft verwenden. Es wird bevorzugt als Filtereinsatz benutzt und nach Beladung durch mitgeschleppte organische Stoffe auf herkömmliche Weise oder fermentativ von diesen befreit.

Eine weitere Variante der Erfindung besteht darin, das Adsorptionsmittel mit oder ohne Mikroorganismen in mobilen Sprühbehältern unter Treibgas aufzubewahren und zur Anwendung zu versprühen. Wenn das Adsorptionsmittel ohne Mikroorganismenzusatz eingesetzt wird, kann es nach dem Aufsaugen der Verunreinigungen, z. B. von festen glatten Oberflächen wie Straßen, Fußböden usw. aufgenommen werden und auf herkömmliche Weise, z. B. durch Verbrennen beseitigt werden.

Die gefundene Einsatzmöglichkeit von gemahlener Kohle und von Kohleprodukten gemäß der Erfindung ist sehr überraschend und war nicht vorhersehbar, weil ihre hohe Affinität zu öligen Substanzen bis jetzt unbeachtet geblieben ist.

Diese Affinität bewirkt, daß ölige Schichten von festen- und Gewässeroberflächen sehr rasch vollständig adsorbiert werden.

Ebenfalls unausgenutzt ist bisher die Tatsache, daß Kohle- und Kohleprodukte Wasser nur sehr schwer auf-

nehmen. Selbst der ursprüngliche Wassergehalt kann durch die ÖladSORPTION reduziert werden.

Die Zielstellung der Erfindung wird mit dem vorgeschlagenen Mittel und den angegebenen Einsatzvarianten erreicht. Kohle ist ein praktisch in unbegrenzten Mengen und damit preisgünstig zur Verfügung stehender Stoff. Eine zusätzliche Belastung der Umwelt tritt nicht ein, da Kohle ein Naturstoff ist und sich inert gegenüber seiner Umgebung (z. B. nach Absinken auf den Grund von Gewässern) verhält. Zusätzliche Vorteile sind die leichte Handhabbarkeit des Mittels, was auch eine Soforthilfe bei Havarien ermöglicht, und seine universelle Einsetzbarkeit für feste Materialien, in Wasser, auf Wasser, in Filtern usw.

Die Erfindung soll nachfolgend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

##### Schwimmfähigkeit auf Wasser

Diese Eigenschaft der verschiedenen Kohleprodukte wurde auf Leitungswasser untersucht.

Eine Probe des jeweiligen Kohleproduktes (ca. ein Laborlöffel voll) wurde auf die ruhige Wasseroberfläche gestreut. Als Versuchsbehältnis wurde ein 500 ml Erlenmeyerkolben, der mit 350 ml Wasser gefüllt war, verwendet. Der Behälter wurde auf den Schütteltisch gestellt und die Oberfläche in leichte bis mittlere Schwingung (Art Wellenbewegung) versetzt.

Als besonders gut schwimmfähig erwiesen sich 2 Produkte: Trockenkohle und Braunkohlenbrennstaub.

Diese beiden Materialien zeigten auch nach ca. 2 Stunden Bewegung auf dem Schütteltisch kein bedeutendes Absinken, d. h. es schwamm immer noch mehr als 95% der aufgebrachten Probe. Diese Materialien sind im Gegensatz zu den verschiedenen Koksarten, die schon bei ruhiger Oberfläche zu mehr als 50% absanken, sehr feinkörnig. Um zu untersuchen, ob die Körnung einen entscheidenden Einfluß auf die Schwimmfähigkeit hat, wurden die Kokse im Labormörser zerkleinert und die Untersuchung wiederholt. Bei ruhiger Oberfläche zeigten diese zerkleinerten Proben eine bessere Schwimmfähigkeit, aber schon bei geringer Bewegung der Oberfläche und in einer relativ kurzen Zeit (15 min.) sank das Material zu fast 100% ab.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für die Adsorption ölicher Schichten von einer Wasseroberfläche Trockenkohle und Braunkohlenbrennstaub besonders gut geeignet sind.

#### Beispiel 2

##### Adsorption ölicher Substanzen von einer festen und trockenen Oberfläche

Für diesen Versuch wurde eine Glasoberfläche gewählt.

Es wurde 1 ml Öl auf diese Oberfläche gegeben und anschließend das Kohleprodukt, bis das Öl sichtlich adsorbiert war. Mit einem Glasstab wurde das Material bewegt, um das Adsorptionsvermögen zu prüfen.

Das Adsorptionsverhalten ohne große Bewegung ist bei allen Proben zufriedenstellend bis gut. Unterschiede sind in der benötigten Menge und im Adsorptionsvermögen zu verzeichnen.

Fast alle Produkte neigen, bei Bewegung zum Verschieben auf der Glasoberfläche, zum Schlieren. Dieses

konnte zum Teil durch nochmalige Materialzugabe minimiert werden.

Gute bis sehr gute Adsorptionseigenschaften zeigten die beiden Kohleprodukte Trockenkohle und Braunkohlenbrennstaub. Es war kein Schlieren festzustellen, die Adsorption erfolgte schnell und gleichmäßig. Ein Besprühen mit Wasser zeigte ein deutliches Abperlen, erst nach gründlicher Durchmischung bildete sich eine Art Suspension.

Für die Adsorption von 1 ml Öl von einer trockenen und sauberen Glasoberfläche wurden 2,94 g Trockenkohle bzw. 2,03 g Braunkohlenbrennstaub benötigt. Voraussetzung dafür ist eine trockene, pulvrige Konsistenz der Produkte, da die Adsorptionsfähigkeit abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt ist.

#### B: Adsorption ölicher Schichten von einer Wasseroberfläche

Für diese Untersuchung wurde ein 1000 ml Becherglas, das mit ca. 600 ml Leitungswasser gefüllt war und einen Durchmesser von ca. 12 cm besitzt, als Versuchsbehältnis verwendet.

Auf die Oberfläche wurde 1 ml Dieselöl gegeben. Da das Öl angefärbt war, konnten beide Phasen deutlich abgegrenzt gesehen werden.

Eine optisch bessere Methode ist das leichte Aufsetzen einer Kapillare. Die 2 Phasen (Öl/Wasser) sind deutlicher zu erkennen. Die beiden Kohleprodukte Trockenkohle und Braunkohlenbrennstaub, die sich als schwimmfähig erwiesen, wurden aufgestreut, bis das Öl deutlich adsorbiert war. Eine Kontrolle mit der Kapillare erbrachte, daß eine Ölphase nicht mehr zu erkennen war. Bei diesem Versuch wurde zur Adsorption von 1 ml Öl 2,5 g Trockenkohle bzw. 1,5 g Braunkohlenbrennstaub benötigt. Bei ruhiger Oberfläche schwamm das Material 100%ig. Ein starkes Rühren und Schütteln führte zum Absinken von ca. 30–40% des Materials. Der schwimmende Rest trieb auseinander und zeigte eine große Affinität zur Glaswandung. Der Versuch eines Zusammentreibens mittels Labormetallspatel (ca. 1 cm breit) erwies sich als schwierig. Ein Vorgehen von mehreren Seiten gleichzeitig ergab ein besseres Ergebnis. Das schwimmende Material ließ sich recht einfach abschöpfen. Der Versuch mit Filterpapier oder Mull, auseinandergetriebenes Material zusammenzutreiben, zeigte, daß die Kohleteilchen an den Stoffen anhafteten und somit leicht von der Oberfläche zu entfernen waren.

#### Beispiel 3

##### Immobilisierung von Mikroorganismen an Kohleprodukten

Die Immobilisierung wurde wie folgt durchgeführt:

- Auf schwämmen der Kohleprodukte mit einer Mikroorganismen-Suspension
- 24-stündiges Stehenlassen bei Raumtemperatur in der Laminarbox
- Abfiltrieren der überstehenden Flüssigkeit
- Trocknung des Filterkuchens bei 30 °C bis zur krümligen Struktur.

Die Kohleprodukte wurden in verschiedenen Verhältnissen mit Pepton und Hefeextrakt vermischt: je 0%, je 0,05%, je 0,1%, je 0,2%. Nach der Trocknung wurde von jeder Probe ein Keimtest durchgeführt.

Die Proben wurden dann bei Raumtemperatur in zugedeckten Petrischalen im Labor gelagert.

Ein weiterer Keimtest wurde, nachdem 32 Tage ab Herstellung vergangen waren, durchgeführt.

Im Unterschied zum ersten Test war die Keimungsgeschwindigkeit und -stärke geringer. So war beim ersten Test schon nach 2 Tagen eine Entwicklung bei allen Proben erkennbar, und beim zweiten Test war erst nach 4 Tagen eine erste Aktivität zu erkennen. Die Entwicklungen waren beim zweiten Test sehr unterschiedlich. So war bei einigen Proben gar keine zu sehen und bei anderen eine fast unveränderte, verglichen mit dem ersten Test. Als gut erwiesen sich die Zumischungsverhältnisse von je 0,05% und 0,1% Pepton und Hefeextrakt.

Dieser Versuch zeigt deutlich, daß eine Immobilisierung und Überlebensfähigkeit von Mikroorganismen an Kohleprodukten über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen möglich ist. Dabei sind keine aufwendigen Lagermethoden erforderlich.

#### Beispiel 4

#### Bodensäulen

Mit Mikroorganismen beladene Kohleprodukte wurden oberflächlich in Schadstoff (Öl)-haltigen Boden eingearbeitet.

Der Versuchsboden wurde in Glassäulen gefüllt, die untere Öffnung wurde mit einem Stofffilter verschlossen. Diese Säulen wurden täglich bewässert, teils mit dem Eluat und teils mit Leitungswasser.

Das Eluat wurde mikroskopisch auf das Vorhandensein von Mikroorganismen untersucht. Bei den täglichen Untersuchungen ist eine deutliche Entwicklung von Mikroorganismen festzustellen. Auch ist mit der Zeit eine Entwicklung und Vorhandensein von Protozoen und anderen Einzellern zu bemerken.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung und Beseitigung nicht gebundener organischer Stoffe von Oberflächen und aus Wässern, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Stoffe durch Adsorptionsmittel auf Kohlebasis aufgenommen und einer weiteren Behandlung zum Abbau oder zur Zerstörung ihrer molekularen Struktur unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsmittel entweder aus Generatorkoks, Aktivkoks, Einwegkoks, BHT-Koks, Brikettgrus, Trockenkohle oder Braunkohlenbrennstaub oder gleichartigen Stoffen bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung zum Abbau der molekularen Struktur der adsorbierten organischen Stoffe mittels Fermentation erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß an die Adsorptionsmittel Mikroorganismenkulturen adsorbiert werden, die zum aeroben Abbau der vorliegenden organischen Stoffe geeignet sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß an die Adsorptionsmittel Mikroorganismen und Nährstoffe adsorbiert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionsmittel mit anderen festen Stoffen gemischt werden, die Nährstoffe und/oder zum Abbau der organischen Stoffe geeignete

Mikroorganismen enthalten.

7. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die adsorbierten organischen Stoffe in einer wäßrigen Nährlösung mit zum Abbau der vorliegenden organischen Stoffe geeigneten Mikroorganismenkulturen solange belüftet werden, bis das Adsorptionsmittel von den anhaftenden organischen Stoffen soweit befreit worden ist, daß es mit oder ohne anhaftende Mikroorganismen einer neuerlichen Verwendung zugeführt werden kann.

8. Verfahren nach Anspruch 1-4 oder 1-5 oder 1-3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel von den anhaftenden organischen Stoffen soweit befreit worden ist, daß es einer neuerlichen Verwendung zugeführt werden kann.

9. Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel auf Wasseroberflächen aufgebracht und zum aeroben Abbau der adsorbierten organischen Stoffe durch die anhaftenden Mikroorganismenkulturen sich selbst überlassen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1-5 oder 1-3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel/Trärgemisch auf umpflügbaren Böden aufgebracht und nach Aufnahme der zu beseitigenden organischen Stoffe in die Oberflächenschicht der Böden eingearbeitet und bewässert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1-5 oder 1-3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel oder das Adsorptionsmittel/Trärgemisch in Bodenaufschüttungen, die abzubauen organische Stoffe enthalten, eingearbeitet wird und letztere bewässert werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1-2, 1-4, 1-5 oder 1-3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel mit oder ohne Mikroorganismen in mobilen Sprühbehältern unter Treibgas aufbewahrt und zur Anwendung versprüht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1-2, 1-4 oder 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmittel als Filtereinsatz in künstlichen Regen- oder anderen Wasserabführungen sowie Grundwassereinzügen verwendet und nach Beladung mit mitgeschleppten organischen Stoffen auf herkömmliche Weise oder fermentativ von letzteren befreit wird.

ROCKET NO: WLH-7945

SERIAL NO: 09/762,143

APPLICANT: Hackl

LENER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (304) 925-1100